

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
31. Juli 2003 (31.07.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/062175 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 5/333

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/00489

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. Januar 2003 (20.01.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 02 647.5 23. Januar 2002 (23.01.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WALSDORFF, Christian [DE/DE]; Lutherstr. 1, 67059 Ludwigshafen (DE). BAIER, Michael [DE/DE]; Berliner Str. 14, 68161 Mannheim (DE). HARTH, Klaus [DE/DE]; Starenweg 6, 67317 Altleiningen (DE). WEBER, Susanne [DE/DE]; Hauptstr. 100, 67283 Obrigheim (DE). RUPPEL, Wilhelm [DE/DE]; Menzelstr. 1, 68163 Mannheim (DE). SCHINDLER, Götz-Peter [DE/DE]; Schauenburgweg 9, 68219 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ALKENYL AROMATIC COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALKENYLAROMATISCHEN VERBINDUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing alkenyl aromatic compounds. Said compounds are obtained by reacting alkyl aromatic compounds with a suitable catalyst in the presence of water vapour and natural gas or methane, at a temperature of between 400 and 800 °C and at a pressure of between 0.01 and 10 bar, whereby the molar ratio of water vapour to alkyl aromatic compound is from 6.9:1 to 1:1, or the molar ratio of methane to alkyl aromatic compound is from 0.1:1 to 8:1.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von alkenylaromatischen Verbindungen durch Umsetzung von alkyларomatischen Verbindungen in Gegenwart von Wasserdampf und Erdgas oder Methan an einem geeigneten Katalysator bei einer Temperatur von 400 bis 800°C und einem Druck von 0,01 bis 10 bar, indem das Molverhältnis Wasserdampf zu alkyларomatischer Verbindung 6,9:1 bis 1:1 oder das Molverhältnis Methan zu alkyларomatischer Verbindung 0,1:1 bis 8:1 beträgt.

WO 03/062175 A1

Verfahren zur Herstellung von alkenylaromatischen Verbindungen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von alkenylaromatischen Verbindungen durch Umsetzung von alkylaromatischen Verbindungen in Gegenwart von Wasserdampf und Erdgas oder Methan an einem geeigneten Katalysator, wobei das Mol-
10 verhältnis Wasserdampf zu alkylaromatischer Verbindung 6,9:1 bis 1:1 beträgt.

Aus der US-A-3,847,968 ist ein Verfahren zur Herstellung von Styrol bekannt, bei dem ein Teil des zugesetzten Wasserdampfes
15 durch eine gewisse Menge Heizgas, insbesondere mit einem hohen Methananteil, ersetzt wird. Der Dampfverbrauch kann dadurch etwas gesenkt werden.

Aus der DE-A-15 93 370 ist ein Verfahren zur Herstellung von Styrol oder Divinylbenzol durch Dehydrierung entsprechender Ethylbenzole bei 500 bis 700°C bekannt, wobei das Molverhältnis von Kohlenwasserstoff zu Dampf 2:1 bis 20:1 beträgt.

Diese Verfahren lassen insbesondere beim spezifischen Dampfverbrauch, also dem Verhältnis von eingesetztem Dampf zu
25 produziertem Styrol, zu wünschen übrig.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den Nachteilen abzuhelpfen.

30

Demgemäß wurde ein neues und verbessertes Verfahren zur Herstellung von alkenylaromatischen Verbindungen durch Umsetzung von alkylaromatischen Verbindungen in Gegenwart von Wasserdampf und Erdgas oder Methan an einem geeigneten Katalysator bei einer
35 Temperatur von 400 bis 800°C und einem Druck von 0,01 bis 10 bar gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass das Molverhältnis Wasserdampf zu alkylaromatischer Verbindung 6,9:1 bis 1:1 beträgt.

40 Das erfindungsgemäße Verfahren kann wie folgt durchgeführt werden:

Alkylaromatische Verbindung, Wasserdampf und Erdgas oder Methan können diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich bei einer
45 Temperatur von 400 bis 800°C, bevorzugt 450 bis 700°C, besonders bevorzugt 500 bis 650°C und einem Druck von 0,01 bis 10 bar, bevorzugt 0,05 bis 2 bar, besonders bevorzugt 0,1 bis 1 bar,

2

insbesondere 0,2 bis 0,8 bar, über einen geeigneten Katalysator geleitet werden.

Das Molverhältnis von Wasserdampf zu alkylaromatischer Verbindung beträgt in der Regel 6,9:1 bis 1:1, bevorzugt 5,95:1 bis 2:1, besonders bevorzugt 5,9:1 bis 2,5:1, insbesondere 5,5:1 bis 3:1.

Das Molverhältnis von Erdgas oder Methan zu alkylaromatischer Verbindung beträgt in der Regel 0,1:1 bis 8:1, bevorzugt 0,2:1 bis 7:1, besonders bevorzugt 0,5:1 bis 6:1, insbesondere 0,7:1 bis 5:1.

Als Erdgas eignet sich solches, das mindestens 90 Vol.-%, bevorzugt mindestens 92 Vol.-%, besonders bevorzugt mindestens 95 Vol.-%, insbesondere mindestens 97 Vol.-% Methan enthält.

Als alkylaromatische Verbindungen eignen sich alle aromatischen und heteroaromatischen Alkylverbindungen, bevorzugt sind solche, in denen der Alkylrest unverzweigt oder verzweigt ist und zwei bis sechs C-Atome enthält. Als aromatische Reste eignen sich ein-, zwei- oder dreikernige, bevorzugt ein- oder zweikernige, besonders bevorzugt einkernige Aromaten. Beispielsweise seien Isopropylbenzol (Cumol), Ethylbenzol, 1,1-Diphenylbenzol und 1,2-Diphenylethan (Bibenzyl), bevorzugt Isopropylbenzol (Cumol), Ethylbenzol und 1,1-Diphenylbenzol, besonders bevorzugt Ethylbenzol genannt. Als heteroaromatische Reste eignen sich ein-, zwei- oder dreikernige, bevorzugt ein- oder zweikernige, besonders bevorzugt einkernige Fünfring-Heteroaromaten mit ein bis drei Stickstoffatomen und/oder einem Sauerstoff- oder Schwefelatom, ein-, zwei- oder dreikernige, bevorzugt ein- oder zweikernige, besonders bevorzugt einkernige Sechsring-Heteroaromaten mit ein bis drei Stickstoffatome als Heteroatome, insbesondere Pyridine, wie 2-Ethylpyridin, 3-Ethylpyridin, 4-Ethylpyridin und 5-Ethyl-2-methylpyridin, bevorzugt 2-Ethylpyridin und 5-Ethyl-2-methylpyridin.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann einstufig, bevorzugt zwei- bis sechststufig, besonders bevorzugt zwei- bis vierstufig, insbesondere zwei- oder dreistufig isotherm, autotherm oder adiabatisch, bevorzugt isotherm oder adiabatisch, besonders bevorzugt adiabatisch beispielsweise in Rohrbündel-, Horden-, Schacht-, Ringspalt- oder auch in Wirbelbettreaktoren, bevorzugt Ringspaltreaktoren oder andere Reaktorformen, die einen möglichst geringen Druckverlust der Katalysatorschüttung erlauben, besonders bevorzugt in einer Kaskade mehrerer in Reihe geschalteter solcher Reaktoren, insbesondere Anordnungen mit

zwei oder drei in Reihe geschalteten solchen Reaktoren durchgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann oxidativ, also in Gegenwart von Sauerstoff bzw. Luft oder vorzugsweise nicht-oxidativ, also in Abwesenheit von Sauerstoff bzw. Luft durchgeführt werden. Bevorzugt wird kein Sauerstoff bzw. keine Luft zugesetzt.

- Geeignete Katalysatoren für das erfindungsgemäße Verfahren sind
- 10 alle bekannten Dehydrierkatalysatoren, u.a. solche, die aus US-A-5,689,023, US-A-5,668,075, EP-A-1 027 928, EP-A-894 528, WO-A-99/49968, EP-A-297 685 und EP-A-305 020 bekannt sind, insbesondere solche die Eisenoxid, Kaliumverbindung(en) und gegebenenfalls Promotoren wie beispielsweise eine oder mehrere
 - 15 Verbindungen von Cer, Molybdän, Wolfram, Vanadium, Calcium, Magnesium, Kupfer, Titan oder Chrom enthalten. Besonders bevorzugt werden Katalysatoren, die Eisenoxid, eine Kaliumverbindung sowie eine oder mehrere Verbindungen von Cer, Magnesium, Calcium und Molybdän enthalten. Das Gewichtsverhältnis von Kalium
 - 20 (berechnet als K_2O) zu Eisenoxid (berechnet als Fe_2O_3) beträgt in der Regel 0,01:1 bis 2:1, bevorzugt von 0,1:1 bis 1:1. Bevorzugt enthalten die Katalysatoren darüber hinaus weitere Promotoren (berechnet als Oxide) in einem Gewichtsverhältnis zum Eisenoxid von 0,01:1 bis 1:1, bevorzugt von 0,1:1 bis 0,5:1.
 - 25 Die Katalysatoren werden als Formkörper oder bei Einsatz eines Wirbelbettreaktors in Pulverform eingesetzt. Bevorzugt werden die Katalysatoren für Festbettverfahren in Strangform eingesetzt. Bevorzugt werden beispielsweise extrudierte Stränge in Zylinderform mit einem Durchmesser von 1,5 bis 10 mm, insbesondere mit einem Durchmesser von 2 bis 6 mm und ganz besonders bevorzugt mit einem Durchmesser von etwa 3 mm. Geeignet für das erfindungsgemäße Verfahren sind auch extrudierte Katalysatoren mit einem sternförmigen Querschnitt wie in der EP-A-1 027 928 beschrieben, oder mit einem "toothed-wheel"-
 - 35 förmigen Querschnitt wie in der US-A-5,097,091 beschrieben.

- Weiterhin ist es möglich, das erfindungsgemäße Verfahren mit Dehydrierkatalysatoren durchzuführen, die chromfrei sind. Unter chromfreien Dehydrierkatalysatoren sind solche Katalysatoren
- 40 zu verstehen, bei deren Herstellung keine Chromverbindung eingesetzt wird, und allenfalls Spuren von Chromverbindungen in den Katalysatoreinsatzstoffen vorhanden sind.

- Gegebenenfalls können die geeigneten Katalysatoren auch
- 45 regeneriert werden. Eine Regenerierung kann abhängig von den eingesetzten Katalysatoren beispielsweise durch erhöhte Dampffuhr, Sauerstoffzufuhr gegebenenfalls unter Unterbrechung des

Stroms des zu dehydrierenden Einsatzstoffes durchgeführt werden. Beispielsweise kann eine Regenerierung von Styrolkatalysatoren durch zeitweise Erhöhung des D/EB(Dampf/Ethylbenzol)-Verhältnis oder Unterbrechung der EB(Ethylbenzol)-Zufuhr erreicht werden.

5

In technischen Anlagen zur Herstellung von alkenylaromatischen Verbindungen wie sie z.B. aus Encyclopedia of chemical processing and design, Marcel Dekker Inc., New York, John J. McKetta (Ed.), Vol 55, S. 201-204 bekannt sind, kann das

- 10 Methan an jeder beliebigen oder an mehreren Stelle der Anlage, jedoch vor dem Kontakt mit dem Katalysator beigemischt werden. Bevorzugt wird das Methan mit dem Dampf vor Eintritt in z.B. den Steam Superheater gemischt und zusammen mit dem Dampf im Superheater aufgeheizt.

15

Das bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nach Abtrennung der kondensierbaren Bestandteile anfallende Abgas, enthaltend im wesentlichen Methan, Wasserstoff und Kohlendioxid, sowie geringe Mengen Kohlendioxid, Ethan, Ethen und höhere Kohlenwasserstoffe,

- 20 kann beispielsweise zu Heizzwecken oder als Einsatzstrom zur Herstellung von Synthesegas verwendet werden.

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen ungesättigten Verbindungen (Alkenylaromaten) können beispiels-

- 25 weise zu Kunststoffen polymerisiert oder als Bausteine für organisch chemische Synthesen eingesetzt werden.

Beispiele

30 Beispiel 1

Herstellung des Katalysators

- Eisenoxid (Type HP, Firma Thyssen-Krupp) wurden ca. 1 h in
35 einem Drehrohr bei 970°C kontinuierlich calciniert. Eine durch Aufschlammung von 420 g Pottasche (Kaliumcarbonat), 516 g Cercarbonat-Hydrat (Cergehalt 40 Gew.-%), 74 g Ammoniumheptamolybdat, 70 g Calciumcarbonat, 55 g Magnesiumhydroxycarbonat und 1880 g des Eisenoxids in 4,5 l Wasser hergestellte Maische
40 wurde zu einem Sprühpulver verarbeitet. Das Sprühpulver wurde unter Zusatz von 1,5 Gew.-% Kartoffelstärke mit soviel Wasser (ca. 0,5 l) angeteigt, dass eine extrudierbare Masse entstand, zu Strängen mit 3 mm-Durchmesser extrudiert, bei 120°C getrocknet, auf eine Länge von ungefähr 0,8 mm gebrochen und
45 schließlich 1 h bei 800°C in einem Drehrohr calciniert.

Beispiel 2

In einer adiabaten zweistufigen Technikumsanlage mit Zwischen-
erhitzer wurden Ethylbenzol und Wasser dampfförmig mit Methan
5 gemischt und mit einer LHSV (= liquid hourly space velocity)
von 0,48/h bei einer Temperatur von 630°C und einem Druck von
0,4 bar über den Katalysator aus Beispiel 1 gefahren.

Beispiel 3 (nicht erfindungsgemäß)

10

Die Verfahrensdurchführung erfolgte analog Beispiel 2, jedoch
wurde in Abwesenheit von Methan gearbeitet.

Die Ergebnisse aus Beispiel 2 und 3 sind in Tabelle 1 zusammen-
15 gestellt.

Tabelle 1

20

Beispiel	Dampf/Ethyl- benzol*	Methan/Ethyl- benzol*	Styrol- selektivität	Ethylbenzol- Umsatz [%]	spez. Dampf- verbrauch Dampf/Styrol [kg/kg]	relative Raum-/Zeit- Ausbeute [%]
2	5,9:1	1:1	96,8	66,4	1,59:1	107,4
3	5,9:1	0:1	96,2	62,2	1,71:1	100

25

* Molverhältnis

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von alkenylaromatischen Verbindungen durch Umsetzung von alkyларomatischen Verbindungen in Gegenwart von Wasserdampf und Erdgas oder Methan an einem geeigneten Katalysator bei einer Temperatur von 400 bis 800°C und einem Druck von 0,01 bis 10 bar, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis Wasserdampf zu alkyларomatischer Verbindung 6,9:1 bis 1:1 beträgt.
2. Verfahren zur Herstellung von alkenylaromatischen Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis Wasserdampf zu alkyларomatischer Verbindung 5,95:1 bis 2:1 beträgt.
3. Verfahren zur Herstellung von alkenylaromatischen Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis Wasserdampf zu alkyларomatischer Verbindung 5,9:1 bis 2,5:1 beträgt.
4. Verfahren zur Herstellung von alkenylaromatischen Verbindungen durch Umsetzung von alkyларomatischen Verbindungen in Gegenwart von Wasserdampf und Erdgas oder Methan an einem geeigneten Katalysator bei einer Temperatur von 400 bis 800°C und einem Druck von 0,01 bis 10 bar, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis Methan zu alkyларomatischer Verbindung 0,1:1 bis 8:1 beträgt.
5. Verfahren zur Herstellung von alkenylaromatischen Verbindungen. Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis Methan zu alkyларomatischer Verbindung 0,2:1 bis 6:1 beträgt.
6. Verfahren zur Herstellung von alkenylaromatischen Verbindungen nach einem der Ansprüche 1, 2, 3, 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung zwei- bis sechstufig durchführt.
7. Verfahren zur Herstellung von alkenylaromatischen Verbindungen nach einem der Ansprüche 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als alkyларomatische Verbindung Isopropylbenzol, Ethylbenzol, 1,1-Diphenylethan oder eine Alkylpyridinverbindung einsetzt.

8. Verfahren zur Herstellung von alkenylaromatischen Verbindungen nach einem der Ansprüche 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als Kohlenwasserstoffverbindung Ethylbenzol einsetzt.

5

9. Verfahren zur Herstellung von alkenylaromatischen Verbindungen nach einem der Ansprüche 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Erdgas mindestens 90 Vol.-% Methan enthält.

10

10. Verfahren zur Herstellung von alkenylaromatischen Verbindungen nach einem der Ansprüche 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in Radialstromreaktoren durchführt.

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Internat Application No
 PCT/EP03/00489

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C07C5/333

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 847 968 A (HUGHES R) 12 November 1974 (1974-11-12) cited in the application column 1, line 32 -column 2, line 4 column 2, line 56 - line 58 column 3, line 4 - line 60 ---	1-10
X	US 3 417 156 A (BERGER CHARLES V) 17 December 1968 (1968-12-17) column 1, line 62 -column 2, line 10 column 2, line 59 -column 3, line 30 column 6, line 56 - line 75 ---	1-10
A	DE 15 93 370 A (SHELL INTERNAT RES MIJ N V) 30 July 1970 (1970-07-30) cited in the application the whole document -----	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the International filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 Apr11 2003

Date of mailing of the international search report

28/04/2003

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

O'Sullivan, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP03/00489

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3847968	A	12-11-1974	BE 816399 A1	16-12-1974
			BR 7404823 A	17-02-1976
			CA 1020959 A1	15-11-1977
			DE 2426499 A1	20-02-1975
			FR 2239440 A1	28-02-1975
			GB 1410300 A	15-10-1975
			IT 1013352 B	30-03-1977
			JP 50037734 A	08-04-1975
			NL 7407909 A , B	03-02-1975
US 3417156	A	17-12-1968	DE 1668776 A1	30-09-1971
			FR 1537470 A	23-08-1968
			GB 1191164 A	06-05-1970
DE 1593370	A	30-07-1970	US 3360579 A	26-12-1967
			BE 681363 A	21-11-1966
			DE 1593370 A1	30-07-1970
			FR 1480069 A	05-05-1967
			GB 1090029 A	08-11-1967
			NL 6606931 A , B	22-11-1966

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Interne Aktenzeichen

PCT/03/00489

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C5/333

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 847 968 A (HUGHES R) 12. November 1974 (1974-11-12) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 32 - Spalte 2, Zeile 4 Spalte 2, Zeile 56 - Zeile 58 Spalte 3, Zeile 4 - Zeile 60 ---	1-10
X	US 3 417 156 A (BERGER CHARLES V) 17. Dezember 1968 (1968-12-17) Spalte 1, Zeile 62 - Spalte 2, Zeile 10 Spalte 2, Zeile 59 - Spalte 3, Zeile 30 Spalte 6, Zeile 56 - Zeile 75 ---	1-10
A	DE 15 93 370 A (SHELL INTERNAT RES MIJ N V) 30. Juli 1970 (1970-07-30) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. April 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/04/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

O'Sullivan, P

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 03/00489

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3847968 A	12-11-1974	BE 816399 A1	16-12-1974
		BR 7404823 A	17-02-1976
		CA 1020959 A1	15-11-1977
		DE 2426499 A1	20-02-1975
		FR 2239440 A1	28-02-1975
		GB 1410300 A	15-10-1975
		IT 1013352 B	30-03-1977
		JP 50037734 A	08-04-1975
US 3417156 A	17-12-1968	NL 7407909 A , B	03-02-1975
		DE 1668776 A1	30-09-1971
		FR 1537470 A	23-08-1968
DE 1593370 A	30-07-1970	GB 1191164 A	06-05-1970
		US 3360579 A	26-12-1967
		BE 681363 A	21-11-1966
		DE 1593370 A1	30-07-1970
		FR 1480069 A	05-05-1967
		GB 1090029 A	08-11-1967
		NL 6606931 A , B	22-11-1966